Über die

Affinitätsgrössen

einiger Stickstoffbasen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

Hermann Gross

aus Ellwangen.

Tübingen,

L. Fr. Fues'sche Buchdruckerei

(W. Armbruster & O. Riecker)

1891.

Über die

Affinitätsgrössen

einiger Stickstoffbasen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

Hermann Gross

aus Ellwangen.

Tübingen,

L. Fr. Fues'sche Buchdruckerei

(W. Armbruster & O. Riecker)

1891.

Von der Fakultät angenommen am 21. Januar 1891.

Meinem

lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0093

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Anregung des Herrn Professor Dr. Lellmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Lothar Meyer, Herrn Professor Dr. Karl Seubert und Herrn Professor Dr. Eugen Lellmann meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Professor Dr. Lellmann verpflichtet, welcher mir bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen mit Rat und That beigestanden ist.

C. L. Berthollet gieng bei seinen Betrachtungen über chemische Massenwirkung, welche er vor beinahe 100 Jahren veröffentlichte, davon aus, dass die Einwirkung zweier mit einem dritten verwandten Stoffe auf diesen dritten von der vorhandenen Masse und von der Stärke der Affinität eines jeden Stoffes abhängig sei: er setzte die Wirkung proportinal der Masse und der Affinität.

Die chemische Masse, sein Maass der chemischen Wirkung, ist das Produkt aus der angewandten Masse und der Stärke der Affinität. Da er diese dem Sättigungsvermögen direct und damit dem Äquivalentgewicht umgekehrt proportonal setzte, so ist seine „chemische Masse" der Quotient aus Masse und Äquivalentgewicht, d. h. die Anzahl der angewandten Äquivalentgewichte. Es wird also in Wirklichkeit die Affinität von Berthollet gar nicht berücksichtigt, obschon er dies beabsichtigt. Da Berthollet aber auch bei zwei aufeinander wirkenden Stoffen annahm, es trete eine um so grössere Menge eines Stoffes in die Verbindung ein, je mehr vorhanden sei, so wurden seine Betrachtungen durch die sich Bahn brechende, jene Annahme ausschliessende Dalton'sche Atomtheorie und die Stöchiometrie in den Hintergrund gedrängt.

Erst 50 Jahre später machte Bunsen wieder aufmerksam auf Berthollet's Lehre und besonders Berthelot und Péan de Saint-Gilles stellten Beobachtungen über Massenwirkungen bei der Esterification von Alkoholen an. Für solche Beobachtungen vermochte Berthollet's Annahme keine genügende Erklärung zu geben.

Guldberg und Waage stelllten 1867 den Satz auf, dass die Wirkung mehrerer Stoffe auf einander der activen Masse eines jeden, daher dem Produkte aller activen Massen und ihrer Affinität proportinal sei, wobei sie mit „activer Masse“ die Menge eines Stoffes in der Raumeinheit, ausgedrückt in Äquivalentgewichten, bezeichneten. Der Temperatur und anderen äusseren oder inneren Einflüssen trugen sie dadurch Rechnung, dass sie den „Verwandtschaftscoefficenten“ k als eine von jenen abhängige Grösse einführten. Darnach ist die Wirkung von p und q Äquivalenten verschiedener Stoffe in der Volumeneinheit.

$$k\ p\ q.$$

Diese Theorie findet hauptsächlich Anwendung auf umkehrbaren Reaktionen.

Ist $$A + B' = A' + B$$

der Ausdruck einer umkehrbaren Reaktion, in welchem A eine Verbindung bedeutet, welche durch den Einfluss von B' in A' verwandelt wird, während gleichzeitig B' in B' übergeht, so wird die umgekehrte Reaktion durch

$$A' + \mathrm{B} = A + B'$$

dargestellt.

Zwischen beiden Reaktionen wird ein Gleichgewichtszustand eintreten, sobald gleich viele Teilchen in dem einen wie im andern Sinne sich umsetzen. Sind nun die activen

$$p\ A + q\ B + p'\ A' + q'\ B',$$

so werden in dem einen Sinne

$$k\ p\ q'$$

Teilchen und im umgekehrten

$$k'\ p'\ q$$

umgesetzt werden und der Gleichgewichtszustand tritt ein wenn

$$k\ p\ q' = k'\ p'\ q$$

ist. Daraus ergibt sich

$$\frac{p' q}{p q'} = \frac{k}{k'} \text{ und wenn}$$

$$\frac{k}{k'} = k^2 \text{ gesetzt wird}$$

$$\frac{p' q}{p q'} = k^2 = \text{Constante.}$$

Die Richtigkeit dieser Theorie wurde zuerst durch die Versuche von Berthelot und Péan de Saint-Gilles bestätigt und damit war zum ersten Male eine brauchbare Theorie gefunden, mittelst deren man sich von chemischer Massenwirkung ein klares Bild machen konnte.

Zu ganz hervorragenden und überraschend günstigen Resultaten gelangte J. Thomsen, indem er die Wärmetönung mass, welche bei der Neutralisation einer Base durch verschiedene Säuren entsteht. Aus der Grösse der Wärmetönung bestimmte er den Grad der Umsetzung.

Aus allen diesen der Guldberg-Waage'schen Regel folgenden Versuchen lässt sich die Affinität unmittelbar bestimmen, da sie durch die Grösse k^2 dargestellt wird. Sie lässt sich aber auch indirekt ermitteln, nachdem sich heraus gestellt hat, dass sie mit andern Eigenschaften der Stoffe parallel geht, so namentlich mit der elektrolytischen Leitungsfähigkeit.

So untersuchte Ostwald die Änderung des Volumens von Lösungen bei chemischem Umsatz. Später bediente er sich zu seinen Beobachtungen eines elektrischen Verfahrens.

Ostwald mass die elektrische Leitungsfähigkeit von Säuren, von der Annahme ausgehend, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem elektrischen Leitungsvermögen der Säuren proportinal sei. Ein Schüler Ostwalds, James Walker [1]), bestimmte Affinitäten von Basen dadurch, dass

1) Zeitschrift für physik. Chemie 4, 319.

er die molekulare Leitfähigkeit ihrer salzsauren und schwefelsauren Salze untersuchte. Walker hat nach seiner Veröffentlichung sich mit 30 Stickstoffbasen beschäftigt; 13 derselben wurden vom Verfasser dieses nach einer andern Methode auf ihre Basicität untersucht.

Auch Farbenreaktionen sind zur Messung von Umsetzungen benützt worden. Zur Bestimmung solcher Reaktionen bediente sich H. Settegast [1]) des Vierordt'schen, später A. Weigle [2]) des Hüfner'schen Spectrophotometers. Diese Methode versprach anfangs wenig Erfolg; sagt doch Settegast in seiner Abhandlung: „Leider ist die Zahl der mit einer Farbenreaktion verlaufenden Zersetzungen chemischer Verbindungen eine sehr geringe und sind dieselben oft von Nebenreaktionen begleitet, welche die Ausführung spectroscopischer Beobachtungen unmöglich machen, so dass ich von vornherein verzichten musste, in der Anwendung des Spectrophotometers ein weittragendes Hilfsmittel zur Bestimmung der Verwandtschaftsgrössen chemischer Verbindungen zu besitzen". Dem gegenüber kann man heute sagen: „Das Spectrophotometer, besonders in seiner verbesserten Hüfner'schen Form, ist ein ganz hervorragendes Hilfsmittel zur Bestimmung chemischer Umsetzungen, speciell zur Bestimmung der Affinität organischer Säuren und Basen und zwar mittelst eines sehr einfachen Verfahrens, welches gestattet, chemische Gleichgewichtszustände direct zu messen".

Dieses Verfahren beruht auf dem Umstande, dass basische oder saure organische Farbstoffe in Lösung mit Säuren oder Basen, beziehungsweise deren Salzen, Farbenveränderung zeigen. Die Menge des veränderten Farbstoffes lässt sich

1) Inaugural-Dissertation. Tübingen 1878. Wiedemanns Annalen 7, 242.

2) Inaugural Dissertation. Tübingen 1890.

mit Hilfe des Spectrophotometers quantitativ bestimmen und aus ihr auch der Umsatz des nicht gefärbten Stoffes sich berechnen.

Es sei mir hier gestattet, kurz auf die Theorie der Photometrie einzugehen, wie sie von Bunsen und Roscoe und später von Vierordt entwickelt wurde.

Wenn Licht von der Intensität J beim Durchgang durch die Flüssigkeitsschicht von der Dicke *1* auf $\frac{J}{n}$ abgeschwächt, so wird es beim Durchgang durch eine zweite gleiche Schicht auf $\frac{J}{n} \cdot \frac{1}{n} = \frac{J}{n^2}$ abgeschwächt. Dieser Rest an Lichtintensität wird durch eine dritte gleiche Schicht auf $\frac{J}{n^3}$ abgeschwächt, oder allgemein durch m gleiche Schichten wird ein Lichtstrahl von der Intensität J auf $\frac{J}{n^m}$ abgeschwächt. Ist $J = 1$, so ist die übrige bleibende Lichtstärke

$$J' = \frac{1}{n^m} \qquad (1).$$

Hat man nun 2 Flüssigkeiten A und B, wovon A in einer Schicht von der Dicke $= 1$ durchgehendes Licht ebenso stark abschwächt, wie B in einer Schicht von der Dicke $= 2$, so ist anzunehmen, das Lichtschwächungsvermögen von A sei grösser als das von B, d. h. „der reciproke Wert der Schichtendicke ist ein Kriterium für das Lichtschwächungsvermögen diaphaner Substanzen“.

Um hieraus ein allgemein brauchbares Maass zu erhalten, setzen Bunsen und Roscoe den Bruchteil, auf welchem Licht von der Stärke *1* beim Durchgang durch verschiedene diaphane Medien geschwächt werden muss $= \frac{1}{10}$ und nannten den reciproken Wert der Schichtendicke, bei welcher dies geschieht, den Extinktionscoefficenten.

Bezeichnet man die Schichtendicke mit $\frac{1}{E}$, so ist E der Extinktionscoefficent.

Dieser Coefficent lässt sich berechnen, wenn man genau messen kann, um wieviel ein Lichtstrahl von der Intensität 1 beim Durchgang durch eine Flüssigkeitsschicht von bekannter Dicke geschwächt wird.

Wir haben oben

$$J' = \frac{1}{n^m}$$

daher

$$n^m = \frac{1}{J'} \qquad (2)$$

$$m \log n - = \log J'$$

$$\log n = - \frac{\log J'}{m} \qquad (3).$$

Setzt man $m = \frac{1}{E}$ und $J' = \frac{1}{10}$, so wird Gleichung (2)

$$n^{\frac{1}{E}} = 10$$

$$\frac{1}{E} \log n = 1$$

$$\log n = E.$$

Dies eingesetzt in Gleichung (3) ergiebt

$$E = - \frac{\log J'}{m}$$

d. h. der Extinktionscoefficent einer Flüssigkeit ist der Quotient aus dem negativen Logarithmus der übrigbleibenden Lichtstärke und der Dicke der durchstrahlten Schicht.

Macht man m in allen Fällen $= 1$ und nimmt als diese Einheit eine Schicht von 1 cm Dicke, so ist

$$E = - \log J'.$$

Aus den bisherigen Betrachtungen geht hervor, dass eine Flüssigkeitsschicht um so mehr Licht absorbiert, je dicker die durchstrahlte Schicht ist. Die Lichtschwächung ist aber auch abhängig von den färbenden Bestandteilen; es wird eine Flüssigkeit, welche doppelt soviel färbende Substanz hat, als eine andere, bei halber Schichtdicke, eben so viel lichtschwächend wirken, wie letztere. Der Extinktionscoefficent ist daher abhängig von dem Gehalt an färbender Substanz und ist direct proportinal der Concentration der lichtschwächenden Lösung.

Haben wir also zwei Concentrationen c und c' und die entsprechenden Extinktionscoefficenten E und E', so ist

$$c : c' = E : E' \text{ oder}$$

$$\frac{c}{E} = \frac{c'}{E'}$$

d. h. der Quotient des Extinktionscoefficenten einer lichtabsorbierenden Flüssigkeit in die Concentration derselben ist eine Constante.

Vierordt nannte diese Constante das Absorptionsverhältnis und bezeichnete sie mit A. Durch dieselbe kann man, wenn für eine bestimmte Substanz und Spectralregion ihr Wert bestimmt ist, jede andere Concentration, sobald ihr Extinktionscoefficent gemessen ist, berechnen, denn da

$$A = \frac{c}{E}, \text{ so ist}$$

$$c = A\,E.$$

Darnach hängt die Genauigkeit des Verfahrens ab von der Genauigkeit, mit welcher E und damit A gefunden werden kann. Diese hängt wieder ab von der Fähigkeit des Auges, geringe Lichtunterschiede wahrzunehmen und von der Brauchbarkeit des zu den Messungen benützten Apparates.

Beschreibung der Methode und Vorversuche.

Es ist mir gelungen, eine Reihe organischer Basen hinsichtlich ihrer Affinität zu untersuchen und zu vergleichen, dadurch, dass ich eine Lösung einer salzsauren Base mit einer constanten Lösung eines basischen Farbstoffs, welcher als Vergleichsbase diente, zusammenbrachte. Der Farbstoff entzieht dann der zu untersuchenden Base einen Teil ihrer Salzsäure (und zwar um so mehr, je schwächer die Base ist), worauf der gebildete salzsaure Farbstoff bestimmt wird.

Als Messapparat diente mir das verbesserte Hüfner'sche Spectrophotometer[1]), dessen Anwendung auf der Giltigkeit des sogenannten Cosinus-Quadratgesetzes bei Nikol'schen Prismen beruht. Darnach ändert sich jeder der Werte E^2 und O^2 (E bedeutet die Amplitude des ausserordentlichen, O diejenige des ordentlichen Strahls) proportional den Sinus- resp. Cosinusquadraten des Winkels φ, um den der Nikol gedreht wird.

Ist J die Lichtintensität vor der Drehung, J' diejenige nach der Drehung, so ist die Intensität, welche der Strahl beim Durchgang durch den gedrehten Nikol verloren hat, gleich

$$J - J' = sin^2\ \varphi \text{ und daher, für } J = 1,$$
$$J' = cos^2\ \varphi.$$

Ist die Verdunkelung hervorgerufen durch eine Schicht von 1 Centimeter Dicke, so ist

$$E = -\ log\ J' = -\ log\ cos^2\ \varphi = -\ 2\ log\ cos\ \varphi.$$

Als Lichtquelle benützte ich statt einer Petroleumlampe ein Auer von Welsbach'sches Gasglühlicht; dasselbe hat

1) Dasselbe ist von Universitäts-Mechaniker Albrecht in Tübingen gebaut.

eine so bedeutende Intensität, dass ich die Breite des Spaltes, durch welchen das Licht eintritt, auf $\frac{1}{40}$ mm verringern konnte und damit ein noch reineres Spectrum erhielt, als Hüfner, der für die Erdöllampe eine Spaltbreite von $\frac{1}{20}$ mm benützte. Um eine Erwärmung der zu untersuchenden Flüssigkeit zu verhindern, war zwischen diese und die Lampe eine gesättigte Alaunlösung eingeschoben.

Als eine für meine Zwecke brauchbare Vergleichsbase erwies sich Dimethylamidoazobenzol

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4N(CH_3)_2 = 224.61$ (Buttergelb).

Dasselbe war aus Dimethylanilin und Anilin auf dem Diazowege dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt worden. Seine Reinheit wurde durch eine Elementaranalyse kontroliert. Das Präparat schmolz glatt bei 117°.

Das Buttergelb, welches im Wasser schwer löslich ist, gibt in basischer Lösung eine gelbe, mit Salzsäure eine intensiv violett-rote Flüssigkeit. Das Absorptionsspectrum der roten Flüssigkeit bietet die günstigste Beobachtungsstelle im Grün. Es wurde aus demselben durch die Schieber, deren rechter auf 0, der linke auf 0,75 der Teilung (1 Teilstrich = 0,5 mm) eingestellt war, ein Stück ausgeschnitten, welches dicht an der *E*-Linie zum Gelb hin lag. Der Alhidadenzeiger stand bei dieser Einstellung auf 72.

Um das Auge zu üben, wurden von mir mehrere Bestimmungen des Extinktionscoefficenten des salzsauren Buttergelbs in verschiedenen Concentrationen gemacht.

Für jede Lösung, auch bei den späteren Untersuchungen der Basen, wurden links und rechts je 5 Ablesungen gemacht und aus allen das Mittel genommen. Die einzelnen Ablesungen differierten Anfangs häufig um 2° und mehr, später überschritt die Differenz selten 1° und hielt

sich oft innerhalb $^1/_2{}^0$. Zur Berechnung wurden stets auch Sekunden benützt. Dieselben sind in den folgenden Tabellen nicht angeführt, da eine so grosse Genauigkeit gegenüber der Summe der Fehler, welche der Methode anhaften, belanglos erscheint.

Diese Lösungen enthielten neben einem bestimmten Gehalt an basischem Farbstoff etwa die 10 000fache Menge berechneter Salzsäure, damit der dissoziierende Einfluss des Lösungsmittels sich nicht geltend machen konnte. Der Gehalt an basischem Buttergelb schwankte zwischen 1,4 und 5 mg im Liter. Um ein Kriterium zu erhalten für die Befähigung meines Auges, geringe Lichtunterschiede wahrzunehmen, wurden die gefundenen Extinktionscoefficenten, welche den Concentrationen proportinal sein mussten, in Procente umgerechnet, bezogen auf eine Lösung = 100, welche 10 mg basischen Farbstoff im Liter enthält. Gemessen wurden die Lösungen in einer verschliessbaren Schulzschen Zelle, deren Klotz eine Dicke von 0,9896 mm besass. Es musste daher nach folgender Formel berechnet werden:

$$E = - \frac{2 \log \cos \varphi}{m} .$$

Also zum Beispiel bei einem Drehungswinkel von

$$66^0\ 25'\ 30''$$

$$E = - \frac{2 \log \cos 66^0\ 25'\ 30''}{0{,}9896}$$

$$\begin{aligned}
2 \log \cos 66^0\ 25'\ 30'' &= -\ 2\ (0{,}60200 - 1) \\
&= -\ 1\ (0{,}20400 - 1) \\
&= 0{,}79600 \\
\log 0{,}79600 &= 0{,}90091 - 1 \\
\log 0{,}9896 &= 0{,}99546 - 1 \\
\log E &= 0{,}90545 - 1 \\
E &= 0{,}80436
\end{aligned}$$

Folgende Tabelle zeigt die Resultate, die für E in verschiedenen Concentrationen gefunden wurden. Die prozentuelle Übereinstimmung dürfte wohl eine genügende sein, vorausgesetzt, dass stets eine so grosse Zahl von Beobachtungen angestellt wird, dass die positiven und negativen Beobachtungsfehler sich nahezu ausgleichen können.

mg Buttergelb in 1 L.	Drehungswinkel.	E	Gehalt an Buttergelb bezogen auf 10 mg L = 100		Differenz in Prozenten.
			% berechnet	% gefunden	
5,075	66° 26′	0,80436	50,75	51,97	+ 1,22
4,073	60° 33′	0,62327	40,73	40,28	— 0,45
3,806	59° 49′	0,60348	38,06	39,00	+ 0,94
3,756	58° 4′	0,56204	37,56	36,32	— 1,24
3,055	53° 47′	0,45117	30,55	29,84	— 0,71
2,818	52° 55′	0,44418	28,18	28,70	+ 0,52
2,538	51° 53′	0,42359	25,38	27,37	+ 1,99
2,445	49° 2′	0,37057	24,45	23,95	— 0,50
2,254	46° 53′	0,33395	22,54	21,58	— 0,96
2,037	44° 29′	0,29636	20,37	19,15	— 1,22
1,903	46° 15′	0,32376	19,03	20,92	+ 1,89
1,878	43° 9′	0,27669	18,78	17,88	— 0,90
1,528	40° 14′	0,23157	15,28	15,31	+ 0,03
1,409	37° 57′	0,20851	14,09	13,47	— 0,62
Mittel 2,755		0,42638	27,55	27,55	± 0,00

Da 2,755 mg Buttergelb 3,201 mg salzsaurem Buttergelb entsprechen, so ist als Mittel aus obigen 14 Beobachtungen das Absorptionsverhältnis A für salzsaures Buttergelb:

$$A = \frac{c}{E} = \frac{3{,}201}{0{,}42638}$$
$$A = 7{,}508$$

Die Differenzen in den Beobachtungen mussten wohl trotz der Regulierung des Gasdruckes durch Schwankungen der Flamme, auch verschiedene Lichtempfindlichkeit des Auges bedingt sein. Es wurde daher bei allen Untersuchungen von Basen unmittelbar vorher oder nachher das Absorptionsverhältnis für salzsaures Buttergelb an zwei Lösungen von bekanntem Gehalt bestimmt und zur Berechnung benützt. Lange Zeit war das Verhältnis beinahe constant; doch waren später die Zahlen für E durchgängig höher, wodurch A kleiner wurde.

Ausser der oben bezeichneten Schulz'schen Zelle wurden zu den Messungen noch zwei andere benützt, eine dickere für starke Basen und eine dünnere für schwache. Die Dicken der entsprechenden Klötze betrugen 1,9776 und 0,4909 cm. Auffallender Weise war das Absorptionsverhältnis für salzsaures Buttergelb in den verschiedenen Zellen nicht ganz constant, vielmehr stieg es von der dünnen zur dicken Zelle. Folgende Zahlen sind das Mittel aus den Beobachtungen für je zwei verschiedene Concentrationen. Die Beobachtungen wurden unmittelbar nacheinander gemacht. Sämtliche Concentrationen sind auch in der Folge auf ein Liter bezogen.

Zelle	c	E	A
kleine	6,97	1,11725	6,240
mittlere	3,485	0,53229	6,549
grosse	1,74	0,26240	6,647

Es wächst also A mit der Dicke der Schicht, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die theoretischen Voraussetzungen der Berechnung nicht ganz genau durch die Versuchsbedingungen erfüllt waren.

Auf die Richtigkeit der Resultate haben diese Differenzen jedenfalls keinen Einfluss gehabt, da ja A für jede Beobachtungsreihe neu bestimmt wurde.

Um nun die Einwirkung salzsaurer Basen auf Buttergelb zu messen, wurde stets dieselbe Lösung von Buttergelb hergestellt. Eine geeignete Lösung liess sich auf folgende Weise gewinnen: Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser wurden 0,1 g Buttergelb in 2 Litern Alkohol, vom spec. Gew. 0,810 und bei 15° abgemessen, gelöst und diese Lösung so weit mit Wasser verdünnt, dass das Volumen bei 20° C $2^1/_2$ L. betrug. Sämtliches für die Versuche verbrauchte Wasser war zuerst über Kalk und dann über saurem schwefelsaurem Kali abdestilliert worden, und wurde beständig mit blauem und rotem Lakmuspapier auf Neutralität, ausserdem mit Chlorbarium auf Schwefelsäure untersucht. — Da sich gezeigt hatte, dass in methylalkoholischer Lösung das Buttergelb mehr Salzsäure bekam, als in alkoholischer Lösung, so wurde eine in gleicher Weise, wie oben beschrieben, bereitete methylalkoholische Buttergelblösung für ganz starke und ganz schwache Basen vorgesehen. Der dazu verwendete Methylalkohol war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin als aceton-frei bezogen und fractioniert worden. Die hiemit erhaltenen Resultate für Anilin, Thiohydantoin und Pyridin, welche als Vergleichsbasen dienen sollten, zeigten genügende Übereinstimmung mit den Beobachtungen in alkoholischer Lösung. Es zeigte sich aber, dass die methylalkoholische Buttergelblösung nach längerem Stehen sich erheblich verändert hatte, wesshalb die Versuche in dieser Richtung eingestellt wurden.

Versuche mit anderen Salzen der Basen wurden nicht angestellt, da schwefelsaures Buttergelb eine geringere Absorption hat; bemerkenswerter Weise ergibt die noch schwächere Essigsäure mit Buttergelb noch weniger Absorption.

Die Chlorhydrate der von mir untersuchten Basen waren teils der Sammlung des hiesigen Universitätslaboratoriums entnommen, teils von Kahlbaum bezogen; zum Teil wurden sie erst zu diesem Zwecke dargestellt. Sämtliche Präparate wurden durch öfteres Umkrystallisieren gereinigt. Waren die Salze hygroskopisch, wie Pyridin, Chinaldin, so wurde die reine Base in Wasser gegeben und mit der berechneten Menge Normalsalzsäure in Lösung gebracht.

Zu den Versuchen wurden meist 50 cc der beschriebenen alkoholischen Buttergelblösung mittelst ausgewogener Pipette in ein genau 100 cbcm fassendes Kölbchen gebracht, darauf das salzsaure Salz der zu untersuchenden Base zugegeben und dann mit Wasser zur Marke aufgefüllt. In 100 cbcm dieser Lösung befanden sich also 2 mg, im Liter 20 mg Buttergelb. Am besten wurden die Salze in Lösungen von bekanntem Gehalt meist in Äquivalentgewichten angewendet. Bei stärkeren Basen, von welchen nicht viel Material zur Verfügung stand, wie von Salmiak (nach Stas gereinigt) und Piperidin, wurde so verfahren, dass das feste Salz zu 25 cc Buttergelblösung in ein 50 cc haltendes Kölbchen gegeben wurde.

Die Menge der zugegebenen Base wurde natürlich so gewählt, dass das Beobachten im Apparat möglichst sicher war. Zwar geben höhere Winkel besser übereinstimmende Einzelbeobachtungen, es verändern aber wegen des in der Berechnung vorkommenden Cosinus-Differenzen in den Ablesungen die Resultate verhältnismässig stark; bei niederen Winkeln wird die Sicherheit der Beobachtung durch zu grosse Helligkeit des Lichtes beeinträchtigt. Es wurde da-

her selten ein Winkel unter 40° und über 64° benützt und in der Regel zwischen 50° und 62° beobachtet.

Der Gleichgewichtszustand der Mischungen trat meist nicht sofort ein, manchmal dauerte es mehrere Stunden, oft auch mehrere Tage. Wurden die Mischungen im Wasserbad, natürlich gut verschlossen, auf 40° erwärmt, so trat der Ausgleich bälder ein. Wenn zu bald untersucht worden war, so zeigten nach längerem Warten die Werte für den Gleichgewichtszustand bei verschiedenen Substanzmengen bessere Übereinstimmung, wesshalb die Beobachtungen dann wiederholt wurden.

Bestimmung der Affinität einiger Basen, welche sichere Resultate ergaben.

Die Berechnung des Gleichgewichtszustandes geschah nach der Formel von Guldberg-Waage

$$\frac{p' q}{p q'} = k^2.$$

Wirken z. B. Buttergelb und salzsaures Anilin auf einander, so befinden sich im Gleichgewichtszustande: Buttergelb, salzsaures Anilin, salzsaures Buttergelb und Anilin, daraus ergibt sich

$$\frac{\text{Buttergelb} \times \text{salzs. Anilin}}{\text{salzs. Buttergelb} \times \text{Anilin}} = k^2.$$

Von salzsaurem Anilin wurden angewendet in mg im Liter

2584, 2067, 1550 und 1034,

woraus sich folgende Tabellen ergeben:

Anilin A = 6,959.

Angewendet in mg		Drehungswinkel (Durchschnitt aus je 10 Beobachtungen)	Extructionscoefficient E	Entstanden in mg
Buttergelb	salzsaures Anilin			salzsaures Buttergelb.
20	2584	61° 59′	0,66310	4,614
20	2067	60° 15′	0,61504	4,280
20	1550	57° 59′	0,55699	3,875
20	1034	54° 10′	0,47001	3,271

Aus den Zahlen für das entstandene salzsaure Buttergelb lassen sich folgende Gleichgewichtszustände in mg berechnen:

Buttergelb.	salzsaures Anilin.	salzsaures Buttergelb.	Anilin.
16,029	2581,716	4,614	1,641
16,316	2065,0816	4,280	1,522
16,665	1548,482	3,875	1,378
17,185	1031,9812	3,271	1,163

Hieraus ergibt sich die Tabelle für den Gleichgewichtszustand in Miligramm-Äquivalenten und damit k^2 und k

Buttergelb.	salzsaures Anilin.	salzsaures Buttergelb.	Anilin.	k^2.	k
0,07136	19,98	0,01768	0,01768	4562	67,54
0,07264	15,98	0,01640	0,01640	4317	65,71
0,07420	11,98	0,01485	0,01485	4033	63,51
0,07651	7,99	0,01253	0,01253	3891	62,38

Mittel = 64,78

Die angegebenen Lösungen waren 6 Tage lang gestanden; als sie nach 15 Tagen wieder untersucht wurden, erhielt ich folgende Resultate:

$$A = 6{,}977.$$

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb	salzsaures Anilin.		salzsaures Buttergelb.	salzs. Anilin.	
20	2584	63° 59′	0,01934	19,98	61,02
20	2067	61° 46′	0,01756	15,98	60,88
20	1550	56° 46′	0,01407	11,98	67,35
20	1034	53° 45′	0,01233	7,99	63,49

Mittel = 63,19

Da es zu weitläufig erscheint, für sämtliche Basen alle Tabellen in voller Ausführlichkeit zusammenzustellen, habe ich oben, wie auch in den folgenden Tabellen gekürzt, so dass angegeben sind:

1) das jeweilig gefundene Absorptionsverhältnis für salzsaures Buttergelb = A;
2) die angewandte Menge Buttergelb in mg;
3) die angewandte Menge der untersuchten salzsauren Base in mg;
4) der Drehungswinkel φ;
5) die entstandene Menge salzsaures Buttergelb in Milligramm-Äquivalenten;
6) die im Gleichgewichtszustand befindliche Menge der untersuchten salzsauren Base in Miligrammäquivalenten;
7) k, der Affinitätscoefficient.

Aus den in 6 angegebenen Zahlen, welche sich für die einzelnen Basen stark ändern, lässt sich mit Hilfe des entsprechenden Drehungswinkels die Stärke einer Base schon ziemlich gut ersehen.

Wie man aus den Werten k für Anilin sieht, hatte sich am 15. Tag der Gleichgewichtszustand in allen Lösungen etwas geändert, ohne dass indessen das Mittel sich nennenswert verschoben hätte. Ein solches Schwanken um einen mittleren Wert könnte vielleicht dahin gedeutet werden, dass die Lösungen sich nicht in Ruhe befinden, sondern dass immer ein Austausch der Säuremoleküle zwischen den beiden Basen stattfindet. Indessen sind die einzelnen Beobachtungen doch zu wenig übereinstimmend, um eine solche Schlussfolgerung mit einiger Sicherheit zu erweisen.

Dieselbe Beobachtung konnte noch an andern Basen gemacht werden, wie sich aus den beiden nachstehenden Tabellen über p-Toluidin ergibt; die erste zeigt den Zustand nach 6, die zweite nach 15 Tagen:

p-Toluidin.

I. A = 6,908.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Butter-gelb.	salzs. p—Toluidin.		salzsaures Buttergelb.	salzsaures p—Toluidin.	
20	5727	60° 44′	0,01663	39,98	102,3
20	4581	58° 52′	0,01532	31,98	100,2
20	3436	56° 16′	0,01366	23,99	98,44
20	2863	54° 18′	0,01251	19,99	98,84
					Mittel 99,95

II. A = 6,977.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Butter-gelb.	salzs. p—Toluidin.		salzs. Buttergelb.	salzs. p—Toluidin.	
20	5727	61° 20′	0,01723	39,98	98,33
20	4581	58° 52′	0,01546	31,98	99,23
20	3436	54° 42′	0,01287	23,99	105,0
20	2863	52° 27′	0,01162	19,99	107,1
					Mittel 102,4

Das Mittel aus sämtlichen Werten für k ist demnach 101,2.

Eigentümlich ist in obigen Tabellen die Thatsache, dass diejenigen Werte für k, welche bei der ersten Beobachtung gegen den Mittelwert zu hoch standen, bei der zweiten Beobachtung zu nieder waren und umgekehrt. Auch in den Tabellen für α-Picolin tritt dieses Schwanken, wenn auch nicht so ausgesprochen, auf; die Lösungen waren nach 3 und 9 Tagen untersucht worden.

α-Picolin.

I. A = 6,948.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. α-Picolin.		salzs. Buttergelb.	salzs. α-Picolin.	
20	20821	62° 1′	0,01768	161,14	191,9
20	15616	59° 47′	0,01605	120,85	185,1
20	10411	55° 52′	0,01350	80,56	182,7
20	5205	50° 45′	0,01070	40,28	166,1
				Mittel	181,5

II. A = 6,898.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. α-Picolin.		salzs. Buttergelb.	salzs. α-Picolin.	
20	20821	64° 39′	0,01968	161,0	169,8
20	15616	61° 26′	0,01712	120,8	172,2
20	10411	57° —	0,01476	80,56	174,3
20	5205	50° 34′	0,01052	40,28	169,0
				Mittel	171,3

Ein deutliches Beispiel sind diese Tabellen über α-Picolin dafür, dass die Gleichgewichtszustände sich erst nach längerer Zeit herstellen. Während in der ersten Tabelle unter den Werten k die grösste Differenz 15,8 beträgt, ist sie in der zweiten Tabelle auf 5,3 gesunken.

Im Folgenden sind die Resultate für eine Anzahl von Basen angegeben:

Pyridin A = 6,938.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Pyridin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Pyrindin.	
20	4281	66° 11′	0,02115	37,13	75,06
20	3425	63° 24′	0,01875	29,70	77,08
20	2568	60° 23′	0,01644	22,27	77,34
20	1712	56° 55′	0,01442	14,84	72,98

Mittel 75,62

Chinolin A = 7,040.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Chinolin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Chinolin.	
20	1651	61° 14′	0,01731	9,983	48,88
20	1321	59° 13′	0,01586	7,984	48,20
20	991	56° 15′	0,01392	5,986	48,19
20	660	51° 35′	0,01126	3,989	49,45

Mittel 48,68

Chinaldin A = 6,938.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Chinaldin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Chinaldin.	
20	7163	60° 28′	0,01650	39,98	103,2
20	5731	56° 53′	0,01410	31,98	109,8
20	4298	53° 44′	0,01225	23,98	110,8
20	2865	50° 26′	0,01053	15,98	106,5
					Mittel 107,6

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung in der Erhöhung der Basicität, welche die Pyridinbasen zeigen, wenn am α-Kohlenstoff Methyl für Wasserstoff eintritt, denn das α-Picolin ist $\left(\frac{171,3}{75,63} = \right)$ 2,27mal stärker als das Pyridin und das Chinaldin $\left(\frac{107,6}{48,68} = \right)$ 2,21mal stärker als das Chinolin.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an Chinolin wird, wie zu erwarten ist, der basische Charakter desselben bedeutend erhöht.

Tetrahydrochinolin A = 6,487.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Tetrahydrochinolin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Tetrahydrochinolin.	
20	3382	61° 35′	0,01621	19,98	74,45
20	2706	58° 53′	0,01441	15,99	75,82
20	2029	56° 1′	0,01269	11,99	75,41
20	1353	52° 5′	0,01062	7,99	74,53
					Mittel = 75,06

Das Mittel aus k für Pyridin beträgt 75,63. Es hat also die Anlagerung von vier Wasserstoffatomen die Basicität des Chinolins beinahe um eben so viel gehoben als sie beim Pyridin durch Substitution von C_4H_4 für H_2 geschwächt wurde.

Dimethylanilin A = 6,948.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Dimethylanilin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Dimethylanilin.	
20	8979	64° 31′	0,01970	57,12	101,0
20	6414	61° 10′	0,01709	40,80	100,3
20	3848	56° 2′	0,01361	24,47	99,87
20	1283	45° 29′	0,00830	8,155	97,77

Mittel = 99,74

o-Toluidin A = 7,046.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. o—Toluidin.		salzs. Buttergelb.	salzs. o—Toluidin.	
20	2863	65° 52′	0,02120	19,98	54,93
20	2291	62° 49′	0,01856	15,98	57,19
20	1718	60° 21′	0,01668	11,98	55,84
20	1145	57° 29′	0,01471	7,985	52,36

Mittel = 55,08

α-Naphtylamin A = 6,662.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Butter-gelb.	salzs. α-Naph-tylamin.		salzs. Buttergelb.	salzs. α-Naph-tylamin.	
20	895	65° 4′	0,01935	4,981	30,45
20	716	63° 11′	0,01783	3,982	29,86
20	537	60° 29′	0,01587	2,984	29,42
20	358	56° 41′	0,01343	1,987	28,86
20	179	49° 21′	0,00960	0,9904	29,21
				Mittel =	29,56

β- Naphtylamin A = 6,662.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Butter-gelb.	salzs. β-Naph-tylamin.		salzs. Buttergelb.	salzs. β-Naph-tylamin.	
20	1791	66° 53′	0,02095	9,979	39,34
20	1433	64° 10′	0,01861	7,981	40,28
20	1074	61° 11′	0,01636	5,984	40,32
20	716	57° 53′	0,01415	3,986	38,60
20	358	52° 49′	0,01128	1,989	34,85
				Mittel =	38,68

p-Chloranilin A = 7,007.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Butter-gelb.	salzs. p-Chloranilin.		salzs. Buttergelb.	salzs. p-Chloranilin.	
20	817,9	65° 47′	0,02101	4,979	27,71
20	654,3	63° 38′	0,01913	3,981	27,57
20	490,7	61° 32′	0,01746	2,983	26,46
20	327,1	54° 56′	0,01306	1,987	29,74
				Mittel =	27,87

o-Amidophenol A = 7,055.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. o-Amidophenol.		salzs. Buttergelb.	salzs. o-Amidophenol.	
20	4355	65° 23′	0,02078	29,98	68,86
20	3484	61° 30′	0,01756	23,98	74,58
20	2613	59° 55′	0,01638	17,98	69,79
20	1742	57° 21′	0,01464	11,98	64,50
				Mittel =	69,43

m-Amidophenol A = 7,163.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. m-Amidophenol.		salzs. Buttergelb.	salzs. m-Amidophenol.	
20	1742	63° 24′	0,01936	11,98	47,21
20	1306	60° 29′	0,01705	8,493	47,16
20	1016	58° 12′	0,01543	6,985	46,46
20	726	53° 55′	0,01305	4,987	47,16
				Mittel =	47,00

p-Amidophenol A = 6,651.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. p-Amidophenol.		salzs. Buttergelb.	salzs. p-Amidophenol.	
20	11613	60° 32′	0,01587	79,98	135,8
20	9290	57° 50′	0,01410	63,98	155,3
20	6968	55° 25′	0,01266	47,99	151,2
20	4645	52° 26′	0,01107	31,99	142,7
				Mittel =	146,2

Hydroxylamin A = 6,819.

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Butter-gelb.	salzs. Hydro-xylamin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Hydro-xylamin.	
20	16335	64° 35′	0,01940	235,6	206,5
20	13068	61° 31′	0,01698	188,4	217,0
20	9801	58° 56′	0,01518	141,3	212,9
20	6534	54° 49′	0,01264	94,22	212,3
				Mittel =	212,2

Ammoniak

I. A = 6,948 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Butter-gelb.	Salmiak.		salzs. Buttergelb.	Salmiak.	
20	130740	34° 7′	0,00441	2449,1	3262

II. A = 6,647 (gr. Z.).

20	108140	44° 53′	0,00385	2025,86	3410
				Mittel =	3336

Die unter II angegebenen Zahlen für Ammoniak sind etwa ein halbes Jahr nach den unter I angegebenen bestimmt worden. Bei II war eine neue Buttergelblösung verwendet und wegen des niedern Winkels zur Beobachtung die grosse Schulz'sche Zelle benützt worden. Während zu den bisherigen Resultaten stets die mittlere Zelle benützt ist, sind zu den folgenden alle drei Zellen in Anwendung gekommen. In der Folge bedeutet der Vermerk kl. Z., m. Z., gr. Z., dass die kleine, mittlere oder grosse Zelle verwendet wurde.

Piperidin A = 6,771 (gr. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Piperidin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Piperidin.	
20	223992	35° 39′	0,00237	1847,65	16924

m-Choranilin

I. A = 5,899 (kl. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. m-Chloranilin.		salzs. Buttergelb.	salzs. m-Chloranilin.	
20	817,9	60° 7′	0,02786	4,972	19,79
20	654,3	58° 22′	0,02581	3,974	19,42
20	490,7	55° 10′	0,02292	2,977	19,88
20	327,1	50° 54′	0,01844	1,982	20,29

II. A = 6,525 (m. Z.).

20	245,6	62° 47′	0,01717	1,483	19,01
20	163,6	57° 58′	0,01391	0,986	19,57

Mittel = 19,66

Versuche mit einigen weiteren Basen, welche keine endgiltig sicheren Resultate geliefert haben.

Die Werte *k* der angeführten Basen steigen meistens — insbesondere wenn es sich um schwächere Basen han-

delt — mit zunehmender Verdünnung der Concentration etwas an: es werden die Basen stärker. Bei einer Anzahl von Basen, worunter Coniin, eine ziemlich starke Base, sich befindet, trat diese Erscheinung in noch viel grösserem Maasse auf und zwar derart, dass es anfangs gar nicht möglich war, eine befriedigende Übereinstimmung der Werte für k zu erzielen.

o-Amidobenzoesäure

$A = 6{,}959$ (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs.o-Amidobenzoesäure.		salzs. Buttergelb.	salzs.o-Amidobenzoesäure.	
20	263,6	61°42′	0,01747	1,233	17,00
20	173,1	57°46′	0,01471	0,9853	18,40
20	129,8	50°36′	0,01064	0,7894	22,63
20	86,55	43°18′	0,00739	0,4926	27,16

$A = 6{,}863$ (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs.o-Amidobenzoesäure.		salzs. Buttergelb.	salzs.o-Amidobenzoesäure.	
20	69,24	41°53′	0,00681	0,3932	26,45
20	51,93	37°26′	0 00532	0,2947	29,52
20	34,62	32°16′	0,00387	0,1961	33,37
20	17.31	27°38′	0,00279	0,0972	32,77

m-Amidobenzoesäure

A = 6,959 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. m-Amidobenzoesäure		salzs. Buttergelb.	salzs. m-Amidobenzoesäure	
20	432,7	63° 11′	0,01863	2,481	22,34
20	346,2	60° 29′	0,01657	1,983	22,88
20	259,6	56° 39′	0,01400	1,486	23,85
20	173,1	52° 12′	0,01146	0,989	24,17

A = 6,908 (m. Z.).

20	86,55	41° 18′	0,00664	0,4933	30,31
20	69,24	39° 1′	0,00586	0,3941	30,90
20	51,93	35° 40′	0,00483	0,2952	32,66
20	34,62	29° 29′	0,00324	0,1968	40,11

p-Amidobenzoesäure

A = 6,959 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. p-Amidobenzoesäure.		salzs. Buttergelb.	salzs. p-Amidobenzoesäure.	
20	216,4	61° 59′	0,01769	1,232	16,76
20	173,1	56° 52′	0,01414	0,986	19,22
20	129,8	51° 34′	0,01112	0,739	21,57
20	86,55	45° 59′	0,00852	0,492	23,34

A = 6,863 (m. Z.).

20	69,24	43° 9′	0,00728	0,3927	28,27
20	51,93	39° 31′	0,00599	0,2941	29,97
20	34,62	36° 22′	0,00500	0,1950	29,44
20	17,31	30° 23′	0,00341	0,0973	30,60

m-Phenylendiaminmonochlorhydrat

A = 6,899 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. m-Phenylendianim.		salzs. Buttergelb.	salzs. m-Phenylendiamin.	
20	216,7	65° 43′	0,02061	1,179	13,78
20	180,6	62° 3′	0,01758	0,983	15,07
20	144,5	57° 55′	0,01468	0,785	16,47
20	108,3	54° 1′	0,01234	0,588	17,21

m-Nitranilin A = 7,007 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. m-Nitranilin.		salzs. Buttergelb.	salzs. m-Nitranilin.	
20	208,9	61° 50′	0,01765	1,182	16,42
20	174,1	59° 44′	0,01614	0,984	16,59
20	139,3	55° 43′	0,01352	0,787	18,03
20	104,5	50° 50′	0,01083	0,589	19,81

Thiohydantoin A = 6,937 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Thiohydantoin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Thiohydantoin.	
20	152,2	59° 57′	0,01651	0,9838	16,22
20	122,0	57° 50′	0,01471	0,7859	16,43
20	91,3	50° 9′	0,01038	0,5896	20,74
20	60,9	37° 53′	0,00552	0,3945	34,43

Coniin A = 6,662 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Coniin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Coniin.	
20	44100	59° 23′	0,01512	270,3	299,0
20	32440	54° 39′	0,01226	199,3	319,1
20	15560	41° 49′	0,00657	95,37	426,9

Zur Untersuchung von m-Phenylendiamin kam das neutrale Salz zur Anwendung. Die reine Base ist jedenfalls stärker als Anilin; der gefundene Wert *k* ist aber so niedrig, dass ohne Weiteres klar ist: der gefundene Wert gilt nicht für die reine Base, sondern für das basische Salz derselben: $C_6 H_4 NH_2 HClNH_2$.

Es handelte sich nun darum, zu untersuchen, ob eine Veränderung der Buttergelbmenge von Einfluss wäre. Daher wurden 10 und 5 mg Buttergelb angewendet und dafür die Quantität salzsauren Salzes entsprechend erhöht, um einen zur Messung günstigen Winkel zu erhalten.

o-Amidobenzoesäure A = 6,972 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. o-Amidobenzoesäure.		salzs. Buttergelb.	salzs. o-Amidobenzoesäure.	
10	519,3	62° 41′	0,01826	2,982	15,32
10	415,4	59° 36′	0,01597	2,384	16,34
10	311,6	55° 50′	0,01353	1,786	17,39
10	207,7	51° 30′	0,01111	1,189	17,93
10	103,9	41° 11′	0,00667	0,593	22,48

o-Amidobenzoesäure A = 6,871 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs.o-Amidobenzoesäure.		salzs. Buttergelb.	salzs.o-Amidobenzoesäure.	
5	1385	58° 22′	0,01494	7,985	16,22
5	1108	56° 41′	0,01384	6,384	16,75
5	831	54° 54′	0,01279	4,787	16,66
5	554	49° 52′	0,01014	3,190	19,38
5	277	42° 10′	0,00692	1,544	22,25

Thiohydantoin A = 6,871 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Thiohydantoin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Thiohydantoin.	
5	1522	60° 35′	0,01643	9,984	14,69
5	1218	58° 1′	0,01469	7,985	16,36
5	913	56° 7′	0,01350	5,986	16,97
5	609	53° 17′	0,01188	3,988	17,12
5	304	45° 8′	0,00807	1,992	20,85

Thiohydantoin A = 5,866 (kl. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs. Thiohydantoin.		salzs. Buttergelb.	salzs. Thiohydantoin.	
10	3045	63° 56′	0,03270	19,97	14,86
10	2440	62° 37′	0,03089	15,99	15,12
10	1827	61° 2′	0,02883	11,97	15,04
10	1220	58° 37′	0,02569	7,987	15,10
10	609	53° 10′	0,02034	3,980	15,25

Mittel = 15,09

3

Wie aus den letzteren Tabellen ersichtlich ist, sind die Werte k besser übereinstimmend geworden, gute Resultate wurden aber erst erzielt, als die Menge des Salzes (cfr. letzte Tabelle über Thiohydantoin) so gesteigert war, dass gegen früher die doppelte Menge salzsaures Buttergelb entstand. (Dieselbe konnte in der kleinen Zelle noch bequem gemessen werden.) p-Amidobenzoesäure auf die gleiche Weise gemessen, ergab gut übereinstimmende Resultate.

p-Amidobenzoesäure A = 6,234 (kl. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs.p-Amidobenzoesäure.		salzs. Buttergelb.	salzs.p-Amidobenzoesäure.	
10	2769	62° 8′	0,03216	15,97	13,82
10	2077	60° 52′	0,03043	11,97	13,83
10	1384	58° 26′	0,02735	7,975	13,53
10	692	53° 8′	0,02160	3,978	13,98

Um die Base aber mit Sicherheit direct mit Anilin u. s. w. vergleichen zu können, wurden wieder 20 mg Buttergelb angewendet.

p-Amidobenzoesäure A = 6,291 (kl. Z.).

Angewendet in mg		φ	Nach dem Umsatz vorhanden Milligramm-Aequivalente		k
Buttergelb.	salzs.p-Amidobenzoesäure.		salzs. Buttergelb.	salzs.p-Amidobenzoesäure.	
20	2769	75° 26′	0,05888	15,94	11,77
20	2077	73° 54′	0,05470	11,95	11,71
20	1384	71° 47′	0,05005	7,97	11,21
20	692	66° 44′	0,03963	3,97	11,18
					Mittel = 11,47

Es ist hiemit für die p-Amidobenzoesäure der Beweis geliefert, dass sie unter gewissen Umständen dem Guldberg-Waag'schen Gesetz folgt.

Jedenfalls scheint die Methode auch auf die Klasse von Basen gut anwendbar zu sein, welche bisher schlecht übereinstimmende Resultate lieferten, wenn nur das salzsaure Salz der Basen genügend löslich ist, dass concentriertere Lösungen angewendet werden können.

Da sich gezeigt hatte, dass das Lösungsmittel das salzsaure Salz dissociierte, also auf Salzsäure eine Anziehung ausübte, so wurden, um diese zu messen, verschiedene Lösungen von Salzsäure und Buttergelb hergestellt und beobachtet, wie viel salzsaures Buttergelb in denselben enthalten war. Die Bereitung der Lösungen geschah in der Weise, dass zu 50 cc. Buttergelblösung wechselnde Mengen n-Salzsäure gegeben und dann auf 100 cc. aufgefüllt wurden.

Wie aus den unten angeführten Tafeln ersichtlich ist, war trotz des Überschusses an Salzsäure freies Buttergelb noch vorhanden, das Salz also zum Teil dissociiert, so dass in der Lösung salzsaures Buttergelb, Buttergelb und Salzsäure sich befanden.

Der Vorgang lässt sich auffassen als eine Wechselwirkung zwischen Buttergelb und Salzsäure einerseits und salzsaurem Buttergelb und Lösungsmittel andererseits. Da aber die Masse des Lösungsmittels sehr gross und daher so gut wie unveränderlich ist, so erhalten wir den Quotienten:

$$\frac{\text{salzsaures Buttergelb}}{\text{Buttergelb} \times \text{Salzsäure}} = k^2,$$

welcher constant sein sollte, und, wie nachstehende Beobachtungen zeigen, wirklich ist. Die Wurzel k stellt ein Maass dar für die Wechselwirkung der Affinität des Buttergelbs zur Salzsäure und der Dissociation.

I. A = 7,119 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Entstanden in mg	Nach dem Umsatz vorhanden in mg		
Buttergelb.	Salzsäure.		salzs. Buttergelb.	Buttergelb.	Salzsäure.	salzs. Buttergelb.
20	65,47	72° 7′	7,375	13,65	64,44	7,375
20	58,19	68° 26′	6,255	14,62	57,32	6,255
20	50,92	66° 9′	5,658	15,13	50,15	5,658
20	43,64	63° 10′	4,942	15,74	42,96	4,942

Nach dem Umsatz vorhanden in Milligramm-Aequivalenten			k^2	k
Buttergelb.	Salzsäure.	salzs. Buttergelb.		
0,06079	1,772	0,02826	0,2624	0,5122
0,06507	1,576	0,02396	0,2337	0,4834
0,06736	1,347	0,02168	0,2389	0,4887
0,07011	1,181	0,01894	0,2287	0,4782

Mittel = 0,4906

II. A = 6,972 (m. Z.).

Angewendet in mg		φ	Entstanden in mg	Nach dem Umsatz vorhanden in mg		
Buttergelb.	Salzsäure.		salzs. Buttergelb.	Buttergelb.	Salzsäure.	salzs. Buttergelb.
20	36,37	61° 38′	4,554	16,08	35,74	4,554
20	27,28	56° 25′	3,623	16,88	26,77	3,623
20	18,19	50° 56′	2,823	17,57	17,79	2,823
20	9,09	32° 16′	1,026	19,18	8,95	1,026

Nach dem Umsatz vorhanden in Milligramm-Aequivalente			k^2	k
Buttergelb.	Salzsäure.	salzs. Buttergelb.		
0,07160	0,9825	0,01745	0,2480	0,4980
0,07516	0,7361	0,01388	0,2419	0,4918
0,07822	0,4892	0,01082	0,2827	0,5317
0,08511	0,2461	0,00393	0,1878	0,4333
			Mittel =	0,4837

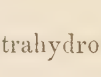
Von allen Werten für k zeigen die beiden letzten die grössten Differenzen. Der Durchschnitt aus beiden

$$\frac{0{,}5317 + 0{,}4333}{2} = 0{,}4825$$

weicht übrigens vom Mittel nicht erheblich ab.

Zusammenstellung der Resultate.

Da die Werte k mit zunehmender Stärke der Basen grösser werden, so lassen sich die Basen in eine fortlaufende Affinitätsreihe bringen, welche mit der schwächsten Base beginnt und mit der stärksten endigt. In folgender Tabelle sind unter I die gefundenen Werte für k im Mittel angegeben, unter II dieselben Werte umgerechnet auf Anilin = 1. Anilin wurde als Einheit gewählt, da es, eine typische Base, den meisten Stickstoffbasen näher steht als Ammoniak. Diejenigen Basen, welche keine sicheren Resultate ergeben haben, da sie noch nicht in genügend concentrierter Lösung untersucht wurden, sind mit einem Fragezeichen versehen; dabei ist für k derjenige Wert angegeben, nach dem hin ein Constanterwerden einzutreten schien, d. h. der kleinste.

Base.	I.	II.
1. p-Amidobenzoesäure $C_6H_4NH_2COOH$	11,47	0,1792
2. ? m-Phenylendiaminmonochlochydrat $C_6H_4NH_2HClNH_2$	13,78	0,2153
3. ?Thiochydantoin	15,09	0,2358
4. ? o-Amidobenzoesäure $C_6H_4NH_2COOH$	15,32	0,2394
5. ? m Nitranilin $C_6H_4NO_2NH_2$	16,42	0,2566
6. m-Chloranilin $C_6H_4ClNH_2$	19,66	0,3072
7. ?m-Amidobenzoesäure $C_6H_4NH_2COOH$	22,34	0,3334
8. p-Chloranilin $C_6H_4ClNH_2$	27,87	0,4355
9. α-Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$	29,56	0,4619
10. β-Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$	38,68	0,6045
11. m-Amidophenol $C_6H_4NH_2OH$	47,00	0,7345
12. Chinolin C_9H_7N	48,68	0,7608
13. o-Toluidin $C_6H_4CH_3NH_2$	55,08	0,8608
14. Amilin $C_6H_5NH_2$	63,99	1,000
15. o-Amidophenol $C_6H_4NH_2OH$	69,43	1,084
16. Tetrahydrochinolin 	75,06	1,170
17. Pyridin C_5H_5N	75,62	1,181
18. Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$	99,74	1,559
19. p-Toluidin $C_6H_4CH_3NH_2$	101,2	1,582
20. Chinaldin α—$C_9H_6CH_3N$	107,6	1,682
21. p-Amidophenol $C_6H_4NH_2OH$	146,2	2,285
22. α-Picolin $C_5H_4CH_3N$	171,3	2,677
23. Hydroxylamin NH_2OH	212,2	3,316
24. ? Coniin α-$C_5H_{10}C_3H_7N$	292,9	4,577
25. Ammoniak NH_3	3336	52,13
26. Piperidin $C_5H_{11}N$	16924	264,48

J. Walker hat, wie schon oben erwähnt ist, unter anderen die salzsauren Salze eines Teils der obigen Basen auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit untersucht und darnach eine Affinitätsreihe aufgestellt. Walker gelangte zu folgender Reihe nach zunehmender Affinität, der ich die von mir gefundene Reihenfolge gegenüberstelle:

Walker.	Gross.
1. Thiohydantoin.	1. Thiohydantoin.
2. m-Nitranilin.	2. m-Nitranilin.
3. m-Chloranilin.	3. m-Chloranilin.
4. p-Chloranilin.	4. p-Chloranilin.
5. Pyridin.	5. α-Naphtylamin.
6. α-Naphtylamin.	6. β-Naphtylamin.
7. β-Naphtylamin.	7. Chinolin.
8. p-Toluidin.	8. o-Toluidin.
9. Anilin.	9. Anilin.
10. Chinolin.	10. Pyridin.
11. o-Toluidin.	11. Dimethylanilin.
12. p-Amidophenol.	12. p-Toluidin.
13. Dimethylanilin.	13. Chinaldin.
14. Chinaldin.	14. p-Amidophenol.

Walkers Reihe stimmt zwar in den ersten vier Gliedern, schwachen Basen, mit der von mir gefundenen Reihe überein, zeigte aber von da ab manche zum Teil erhebliche Abweichungen.

Um zu constatieren, ob diese Abweichungen von der Verschiedenheit des Lösungsmittels herrührten, insofern Walker in wässeriger und ich in ca 40procentiger alkoholischer Lösung arbeitete, wurden mit genanntem Alkohol $^1/_{50}$ normale Lösungen von salzsaurem Anilin und salzsaurem p-Toluidin angefertigt. Dieselben wurden auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit untersucht und ergaben kaum bemerkenswerte Unterschiede unter einander, ganz wie Walker fand.

Die Unterschiede in beiden Reihen sind zum Teil so gross, dass in einzelnen Punkten die Richtigkeit der einen die der andern absolut ausschliesst. Es dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass in beiden Untersuchungen nicht die gleichen Dinge gemessen werden.

Nach der spektrophotometrischen Methode werden chemische Umsetzungen direkt und mit Sicherheit gemessen, während die — Walkers Versuchen zu Grund liegende Ostwald'sche Hypothese — von der Proportionalität elektrolytischer Leitungsfähigkeit und chemischer Affinität nicht ohne Weiteres als allgemein giltig angesehen werden darf. Es dürfte daher die von mir angewandte Methode als die mehr unmittelbare vor der elektrolytischen, mehr mittelbaren, den Vorzug verdienen.

In den Walker'schen Zahlen liegt auch ein nicht unerheblicher innerer Widerspruch. Wie zu erwarten war, fand er die beiden Naphtylamine schwächer als das Anilin, dagegen das Chinolin basischer als das Pyridin. In dem einen Falle würde also die hinzutretende Gruppe C_4 H_4 die Base schwächen, im andern verstärken. In meiner Reihe tritt dieser Widerspruch nicht auf, denn es ist einerseits α-Naphtylamin 2,17mal, β-Naphtylamin 1,65mal schwächer als Anilin, andererseits Chinolin 1,51mal schwächer, als Pyridin. Eigentümlicher Weise stimmmen die Verhältnisse bei der β-Isomeren gut überein, während doch α-Naphtylamin und Chinolin analoge Verbindungen sind. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, dass bei den Pyridinbasen der Stickstoff im Kern, beim Anilin und Naphtylamin aber ausserhalb desselben haftet.

Nach Walker steht übrigens im Gegensatz zu meinen Beobachtungen β-Naphtylamin näher dem Anilin, als dem α-Naphtylamin, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, in welcher μ Walkers Affinitätscoefficenten bedeutet.

	α-Naphtylamin.	β-Naphtylamin.	Amilin.
μ	107,7	101	99,4
k	0,4619	0,6045	1

Walker hat versucht, die Amidophenole zu untersuchen. Es gelang ihm aber nur, für die p-Verbindung einen Mittelwert aus fünf „nicht sehr genau“ übereinstimmenden Zahlen zu erhalten, da die Präparate, wie alle empfindlichen Substanzen bei Berührung mit den Platinelektroden sich oxydieren. Die spectrophotometrische Methode gestattet dagegen auch sehr empfindliche Basen zu untersuchen.

Vor Walker hat sich W. Ostwald mit der Affinitätsbestimmung von Basen beschäftigt. Er schlug hiezu zweierlei Wege ein; einmal beobachtete er die Zersetzung von Essigäther durch Basen und bestimmte daraus deren relative Affinitätsgrössen; sodann mass er die elektrolytische Leitungsfähigkeit der freien Basen, welch letztere Methode er auf eine grosse Anzahl von Säuren angewendet hatte.

Unter den von Ostwald untersuchten Basen befinden sich beidemal Ammoniak und Piperidin.

	Methode		k
	dynamische.	elektrische.	spectroskopisch.
Ammoniak	3	4,8	52,13
Piperidin	27	27	264,48

Beide von Ostwald gefundenen Werte weichen in ihrem Verhältnis zu einander von den meinigen (1:5,1) ab,

der erste bedeutend (1:9), der zweite weniger (1:5,6), aber immer doch noch sehr merklich.

Zu den Werten Ostwalds ist zu bemerken, dass dieselben in beiden Fällen extrapoliert und daher nicht sicher sind.

Beim Vergleichen der von mir gefundenen Zahlen treten einige auffallende Erscheinungen hervor. o- und p-Amidophenol sind stärkere Basen als Anilin; während bei ihnen also das Hydroxyl die Basicität erhöht, schwächt dagegen in der Metaisomeren die Hydroxylgruppe die Basicität der Amidogruppe.

Die drei Amidobenzoesäuren sind alle schwächer als Anilin, sie halten aber nach zunehmender Basicität die umgekehrte Reihenfolge ein als die Amidophenole.

m-Amidophenol . .	0,7345	p-Amidobenzoesäure	0,1792
o- „ . .	1,085	o- „	. 0,2394
p- „ . .	2,285	m- „	. 0,3334

Ferner hat bei den angeführten Toluidinen der Eintritt der CH_3-gruppe in Orthostellung den basischen Charakter abgeschwächt, in Parastellung aber verstärkt:

o-Toluidin . . .	0,8608
Anilin	1,0
p-Toluidin . . .	1,582.

Am Auffallendsten ist jedenfalls die Thatsche, dass eine Reihe von Verbindungen in Lösung mit fortschreitender Verdünnung basischer werden. Es sind dies meist Körper, deren Molekeln negative, die Basicität schwächende Reste enthalten, so COOH, NO_2.

Wir müssen daher wohl annehmen, dass diese negativen Gruppen in der verdünnteren Lösung einen geringeren Einfluss auf den basischen Atomkomplex ausüben, als in der conzentrierteren; und es liegt wohl am nächsten anzunehmen, dass der Abstand beider entgegengesetzten Gruppen innerhalb des Teilchens in der verdünnten Lösung in Folge

einer Formänderung der Molekel oder auch einer teilweisen Dissociation grösser sei. Dass bei der Verdünnung der Lösungen in der Regel eine Kontraktion stattfindet, die Molekularvolumina also eher kleiner als grösser werden, wird für derartige Annahmen kein Hindernis bilden.

o-Amidobenzoesäure.

Concentration in Milligramm-Aequivalenten.	k
1,25	17,00
1,0	18,40
0,75	22,63
0,5	27,16

Es scheint übrigens, dass die Veränderlichkeit des Wertes k sowohl nach oben wie nach unten eine Grenze hat. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, werden die Unterschiede in den Werten k für die grössten Verdünnungen geringer; dass sie bei hoher Konzentration ganz verschwinden und die Werte für k konstant werden können, beweist die letzte Tabelle über *p*-Amidobenzoesäure. Es scheint sich also zu ergeben, dass diesem Wechsel der Entfernungen der einzelnen Atome in demselben Molekel nach oben wie unten eine Grenze gesetzt ist. Die Erscheinung steht vielleicht in nahem Zusammenhange mit der heutzutage so vielfach besprochenen Dissociation. Wie Arrhenius [1]) annimmt, dass die Jonen zwar einerseits in ihren Bewegungen von einander unabhängig, andererseits aber in Folge ihrer elektropositiven und elektronegativen Ladungen derart von

1) Zeitschrift für physik. Chemie, 1, 632 ff.

einander abhängig seien, dass sie nicht ohne sehr grossen Aufwand von Energie in merkbarem Grade von einander getrennt werden können, so könnte man auch annehmen, dass eine unvollkommene Trennung der beiden einander entgegengesetzten Gruppen stattfinde.

Vielleicht wird eine Reihe von Versuchen mit einer grösseren Anzahl von Konzentrationen es ermöglichen, die Veränderlichkeit der Werte k graphisch darzustellen und in eine mathematische Formel zu bringen.

Überhaupt wird die spektrophotometrische Methode es ermöglichen, noch weitere Vorgänge genauer zu studieren, so die anziehende Wirkung von Wasser, Äthyl- und Methylalkohol auf Salzsäure. Auch wird es sich sicher verlohnen, die Affinitätsgrössen der Säuren mit Hilfe eines veränderlichen Farbstoffes von saurem Charakter zu untersuchen.